

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit :
Examiner :
Serial No. :
Filed : Herewith
Inventors : Yuji Ozeki
 : Masahito Yoshikawa
 : Tomonori Endo
Title : METHOD OF COATING
 : ZEOLITE CRYSTALS,
 : SUBSTRATE CONTAINING
 : ZEOLITE CRYSTALS,
 : METHOD OF
 : MANUFACTURING ZEOLITE
 : FILM, METHOD OF
 : PROCESSING ZEOLITE FILM
 : ZEOLITE FILM, ALUMINUM
 : ELECTROLYTIC CAPACITOR,
 : DEGASSING FILM AND
 : SEPARATION METHOD



22469

PATENT TRADEMARK OFFICE

31036 U.S. PTO
09/994291
11/26/01

Docket No.: 1357-01

Confirmation No.:

Dated: November 26, 2001

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Box PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

We submit herewith the certified copy of Japanese Patent Application No. 2000-360035, filed November 27, 2000 and Japanese Application No. 2000-385059 filed December 19, 2000, the priority of which is hereby claimed.

Respectfully submitted,

T. Daniel Christenbury
Reg. No. 31,750
Attorney for Applicants

TDC:gj
(215) 563-1810

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2
J1036 U.S. PTO
09/994291



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月27日

出願番号

Application Number:

特願2000-360035

出願人

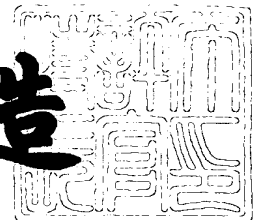
Applicant(s):

東レ株式会社

2001年10月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3091251

【書類名】 特許願

【整理番号】 51E15660-A

【提出日】 平成12年11月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/28

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内

 【氏名】 遠藤 智徳

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内

 【氏名】 吉川 正人

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内

 【氏名】 尾関 雄治

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 平井 克彦

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

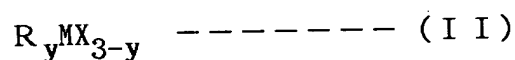
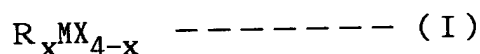
【発明の名称】 ゼオライト膜の処理方法、アルミ電解コンデンサーおよび分離方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゼオライト膜を、OH基と反応する活性基を有し、且つ焼成後無機酸化物となる処理剤、並びに水および／または水蒸気と接触させることを特徴とするゼオライト膜の処理方法。

【請求項 2】 ゼオライト膜の一方の面と処理剤と接触させ、ゼオライト膜のもう一方の面の圧力を処理剤と接触している面より低くすることを特徴とする請求項 1 に記載のゼオライト膜の処理方法。

【請求項 3】 処理剤が (I) または (II) で表されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のゼオライト膜の処理方法。



(Rはアルキル基、またはアリール基を表し、MはTi, Si, Ge, BまたはAlのいずれかを表し、XはOH基と反応する活性基を表し、xは0、1、2または3、yは0、1または2を表す。)

【請求項 4】 水の接触角が70度以上、かつエチレングリコールの接触角が65度以上であるゼオライト膜。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の処理方法により処理をしたゼオライト膜または、請求項 4 記載のゼオライト膜を装着していることを特徴とする電解コンデンサー。

【請求項 6】 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の処理方法により処理をしたゼオライト膜または、請求項 4 記載のゼオライト膜と分離対象物質を接触させることを特徴とする物質の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガス透過膜、分離膜の製造方法に関するものである。ゼオライトは

、分子レベルのサイズの細孔径を有する無機酸化物の結晶である。結晶であるため、その細孔分布は非常に均一で、ゼオライトを膜化したゼオライト膜は高性能分離膜として非常に有望である。本発明は、特にゼオライト膜の膜性能を向上させるための処理方法ならびに処理された膜の利用方法に関するものである。本発明の処理を施したゼオライト膜は、ゼオライト結晶間隙が少なくなったり、膜表面への親水性物質の液膜の付着抑えることができるので、特に親水性物質蒸気や液の共存下でのガス透過やガス分離、液分離の膜として利用できる。例えば、水中の脱気膜、電解コンデンサー用水素透過膜や燃料電池用の燃料水素の分離膜として有効に利用できる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ゼオライト膜は多結晶体であり結晶間に間隙を有する。また焼成中にひずみを生じ亀裂が生じることがある。このような膜中の結晶間隙及び亀裂が多いと、ゼオライト細孔の利用率が悪く、ゼオライトの性質から由来する高性能な分離性能は得られない。また、ゼオライトの結晶表面は、結晶の破断面であり、多くのOH基を有する。従って、ゼオライト膜表面や結晶間隙には多くのOH基がある。そのため、従来のゼオライト膜は、結晶間隙や亀裂の存在のために期待される分離性能が得られないだけでなく、ゼオライト膜表面のOH基に由来する親水性のために、ガス中の親水性物質を付着してガス透過性が落ちるという欠点があった。特に、電解コンデンサー用水素透過膜に用いた場合、電解液成分であるエチレングリコールが膜表面に液膜を付着するため、内部で発生する水素を透過できなくなるという欠点があった。

【 0 0 0 3 】

結晶粒界や亀裂を埋める方法として、国際公開W096/01682には、膜表面上で金属化合物とオゾンとを同時に接触させ金属酸化物を形成させる技術が開示されている。この方法ではオゾンを用いることが必須であり専用の装置が必要でかつコストも高くなる。またこの方法でもちいる金属化合物はテトラエトキシシランのように反応活性基（テトラエトキシシランならエトキシ基）のみを持つ化合物であり、結晶間隙を埋めたりする目的は達成できるが、ゼオライト膜表面に疎水性

を付与することはできていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

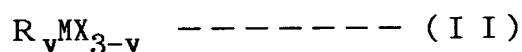
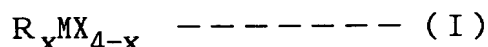
本発明の目的は上記欠点を全て解消する物であり、オゾンを用いずにゼオライト膜中の結晶間隙、表面及び亀裂を処理し、結晶粒界や亀裂を埋めるだけでなく、ゼオライト膜表面に疎水性を付与し、透過選択性を向上させる物である。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、下記の構成を有する。「ゼオライト膜を、OH基と反応する活性基を有し、且つ焼成後無機酸化物となるような処理剤、並びに水および／または水蒸気と接触させることを特徴とするゼオライト膜の処理方法」、「ゼオライト膜の一方の面と処理剤と接触させ、ゼオライト膜のもう一方の面の圧力を処理剤と接触している面より低くすることを特徴とするゼオライト膜の処理方法」、「処理剤が(I)または(II)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載のゼオライト膜の処理方法。

【0006】



(Rはアルキル基、またはアリール基を表し、MはTi, Si, Ge, BまたはAlのいずれかを表し、XはOH基と反応する活性基を表し、xは0、1、2または3、yは0、1または2を表す。)

「水の接触角が70度以上、かつエチレングリコールの接触角が65度以上であるゼオライト膜。」「水の接触角が70度以上、かつエチレングリコールの接触角が65度以上であるゼオライト膜を装着していることを特徴とする電解コンデンサー。」「水の接触角が70度以上、かつエチレングリコールの接触角が65度以上であるゼオライト膜を使用することを特徴とする分離方法」

本発明者らは、ゼオライト膜の結晶間隙・亀裂を埋めてゼオライト膜の性能を上げるためにゼオライト膜の後処理方法を鋭意検討した結果、本発明に至った。特定の処理剤を用い、本発明の処理法を適用した場合に、表面を疎水化でき、且

つ結晶間隙や亀裂も埋めることができ、親水性物質の蒸気の存在下での分離や透過に有用なゼオライト膜とできる。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

第一の発明は、ゼオライト膜を、OH基と反応する活性基を有し、且つ焼成後無機酸化物となるような処理剤並びに水および／または水蒸気と接触させることを特徴とするゼオライト膜の処理方法である。本発明でいうゼオライト膜とはゼオライトまたはゼオライト類似物を主成分とした膜のことである。ゼオライトとは分子サイズの細孔径を有した結晶性無機酸化物である。分子サイズとは、本発明においては2から20オングストローム程度の範囲を意味する。ゼオライトまたはゼオライト類似物とは、結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性アルミノフォスフェート、結晶性メタロアルミノフォスフェート等で構成された結晶性マイクロポーラス物質のことである、シリカ成分を含んだゼオライト、即ち、結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケートは、ヘテロ原子の数を減らすことによって、ゼオライト細孔内を疎水性にできるので好ましい。本発明の一つの目的は、ゼオライト膜を疎水性として、極性物質を膜でブロックしたり、極性物質が液膜として付着することを妨げ、ガスの透過を長時間にわたり良好にすることにある。その目的のためには、ゼオライトとしては、 $Si/Al > 5$ のハイシリカ結晶性アルミノシリケート、 $Si/メタル > 5$ のハイシリカ結晶性メタロシリケートが好ましい。 Si/Al 比、 $Si/メタル$ 比は高いほど好ましく、特にシリカ成分のみの結晶性シリケートを使用することが好ましい。このようなゼオライトは、ゼオライト細孔が疎水性であるため、ゼオライト細孔が親水性物質の影響を受けにくいので好ましい。

【0009】

ゼオライトの種類は特に制限が無く、例えば、アトラス オブ ゼオライト ストラクチュア タイプス（マイヤー、オルソン、バエロチャー著、ゼオライツ

、17(1/2)、1996):Atlas of Zeolite Structure types(W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites, 17(1/2), 1996) に掲載されている構造を持つゼオライトが挙げられる。

【0010】

また、ゼオライト膜は、ゼオライトのみの単独膜でもよいが、支持体上に形成された膜の方が強度が高く好ましい。支持体はその材質、形態は特に限定されないが多孔質支持体を使用するのが望ましい。多孔質支持体の材質は特に限定されないが、一例として金属、金属酸化物、有機ポリマーが挙げられる。耐熱性耐薬品性の観点から、金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物としては特に限定されないが、アルミナ、ジルコニア、シリカ、ムライト、チタニア、ゼオライトまたはゼオライト類似物が好ましく用いられる。金属の例としては、ステンレス性の多孔質支持体（焼結金属）等が挙げられる。

【0011】

支持体の形状も特に限定されることなく、球状、平板状、チューブ状モノリス状、ハニカム状等通常市販で得られる物が利用できる。

【0012】

本発明に用いるゼオライト膜は、従来既知の方法により合成できる。例えば、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源、有機テンプレート、水の混合物に支持体を浸しそのまま80から200℃程度に加熱することにより合成できる（水熱合成法）。この時に種結晶として予めゼオライトを支持体に塗布しておくことが好ましい。支持体に、ゼオライト前駆体であるシリカ源、アルミナ源、アルカリ源、有機テンプレート、水の混合物を塗布しておき、それを80～200℃程度の水蒸気で処理してゼオライトとする方法もある。この場合も、種結晶として予めゼオライトを支持体に塗布しておくことが好ましい（水蒸気合成法）。即ち、水熱合成法は支持体をゼオライトの原料の中に浸して合成する方法であり、水蒸気合成法は支持体上にゼオライトの原料を塗布し、乾燥させた後に、水蒸気を当てながら合成する方法である。水蒸気合成法は水熱合成法と比べて欠陥の少ない結晶が得られ好ましい。

【0013】

シリカ源としてはコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、水ガラス、沈降シリカ、シリコンアルコキシド等が使われる。アルカリ源は、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物等である。

【0014】

アルカリ源としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属や、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属や、四級アンモニウムヒドロキサイド等が挙げられる。

【0015】

有機テンプレートは、ゼオライトの孔を構築する有機化合物の型剤であり、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩やクラウンエーテル、アルコールなどが用いられる。

【0016】

アルミナ源は、結晶性アルミノシリケートゼオライトを作るときは必要であるが、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アルミニウム、酢酸アンモニウム等のアルミニウム塩、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド等が利用できる。

【0017】

本発明におけるゼオライト膜処理方法の特徴はゼオライト膜とOH基と反応する活性基を有し、且つ焼成後無機酸化物となるような処理剤並びに水および／または水蒸気と接触させることにある。接触させる水の形態は、固体、液体、気体のどの状態でもよく、好ましくは液体または気体である。接触させる温度は何℃でもかまわないが好ましくは0℃以上、さらに、取扱上容易であることから好ましくは0℃以上200℃以下である。水及び／または水蒸気は、金属化合物と接触させる前又は後に導入するのが好ましい。特に好ましくは、OH基と反応する活性基を有し、且つ焼成後無機酸化物となるような処理剤とゼオライト膜を接触させた後に、水及び／又は水蒸気と接触させる。それは、OH基と反応する活性基を有し、且つ焼成後無機酸化物となるような処理剤と水及び／または水蒸気を同時に接触させるとゼオライト膜表面と処理剤の反応より、水と処理剤の反

応が優先的に起こり、ゼオライト膜表面に透過性の悪い無機水酸化物粒子層ができてしまうからである。処理剤とゼオライト膜を接触させた後に、水及び／又は水蒸気と接触させた場合は、処理剤がゼオライト膜表面のOH基と反応した後に導入された水により各処理剤で未反応の活性基同士のネットワーク化が進むため、ゼオライト膜自体の透過性能を著しく阻害することなく処理できるので好ましい。

【 0 0 1 8 】

処理剤とゼオライト膜の接触のさせ方は、特に限定されない。液状で接触させても、蒸気と接触させても構わない。液状の場合は、処理剤だけでも、処理剤を溶媒に溶かしたものでも良い。

【 0 0 1 9 】

ゼオライト膜と処理剤とを接触させる方法はゼオライト膜の一方の面と処理剤とを接触させ、ゼオライト膜のもう一方の面の圧力を処理剤と接触している面より低くする方法が好ましい。この方法は特に限定されず公知のいかなる方法も適用できる。例えばゼオライト膜の一方の面に処理剤を接触させ処理剤側の圧力を高くする方法、ゼオライト膜の一方の面に処理剤の蒸気を接触させキャリアーガスにより処理剤側の圧力を高くする方法、ゼオライト膜の一方の面に処理剤を接触させゼオライト膜のもう一方の面を真空に引く方法、ゼオライト膜の一方の面を処理剤の蒸気に接触させゼオライト膜のもう一方の面を真空に引くことにより、処理剤とふれている面と反対側の圧力を下げる方法がある。前述のキャリアーガスは処理剤と反応しないガスから選ばれ、好ましくは、ゼオライト細孔より小さな分子径を持つものである。さらに好ましくは水素、ヘリウム、窒素または乾燥空気である。その理由はキャリアーガスがゼオライト細孔内を透過することにより細孔内全てが処理剤で埋められてしまうのを防ぐためである。

【 0 0 2 0 】

処理剤と接触している面と一方の面との圧力差は生じていれば特に限定されないが好ましくは50kPa以上さらに好ましくは100kPa以上の圧力差を付ける。処理剤と接触させる際の温度は処理剤が分解しない範囲で何℃でもかまわないが、好ましくは20℃以上150℃以下である。

【0021】

本発明の処理剤は、OH基と反応する活性基を有し、且つ焼成後無機酸化物となるような処理剤であれば特に限定されない。処理剤の状態は、常温で液体のものが取り扱い上好ましい。接触の時の状態は、好ましくは液体または気体である。蒸気圧の高いものは蒸気として、蒸気圧の低いものは液体として接触させるのが処理しやすく好ましい。固体のものは溶媒に溶かして、液体として接触させるのが好ましい。液体のものでも溶媒に溶かして接触させても良い。テトラアルコキシシラン、テトラアルコキシチタン、ハロゲン化金属、金属硝酸塩などが本発明の処理剤として挙げられる。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラプロポキシチタン、四塩化珪素、硝酸バリウム等が挙げられる。

【0022】

OH基と反応する活性基を有し、かつ焼成後無機酸化物となるような処理剤の最も好ましい化合物は、 R_xMX_{3-x} または R_yMX_{4-y} と表される化合物が好ましい。

【0023】

Rはアルキル基またはアリアル基であり、好ましくはアルキル基である。アルキル基は炭素と水素を含む化合物なら特に限定されないが、好ましくは炭素と水素以外にフッ素を含むものである。その理由はフッ素を含むことにより膜の疎水性を向上するためである。アルキル基の炭素数は特に限定されないが好ましくは1以上20以下さらに好ましくは4以上20以下である。炭素数が多いものほど疎水性が大きくなり好ましい。

【0024】

MはTi, Si, BまたはAlのいずれでもよい。MがTi, Siの場合は、4価であるため R_yMX_{4-y} で表される化合物が最も好ましい。MがB, Alの場合は、3価であるため R_0MX_{3-x} で表される化合物が最も好ましい。

【0025】

Xは活性基なら限定されないが好ましくはアミン、アルコキシ、プロトンまたはハロゲン、好ましくはアルコキシまたはプロトンである。アルコキシは、取り扱いやすく最も好ましい。アルコキシは特に限定されないが好ましくは炭素数が

4以下の物、好ましくはイエトキシまたはメトキシである。その理由はアルコキシの炭素数が少ないものはゼオライト膜上のOH基との反応活性が高く反応し易いためである。

【0026】

xはOH基と反応する0、1、2、または3好ましくは1または2であり最も好ましくは1である。yは0、1または2で、好ましくは1または2さらに好ましくは1である。その理由は、疎水性基を有するだけでなく、2または3の活性基を有し、ネットワーク化が可能で、亀裂や結晶粒界を埋めやすい。

【0027】

処理剤は例えば、シラン、アルキルシラン、アリールシラン、アルコキシシラン、ビニルシラン、アミノシラン等のシラン類、アルキルアルミニウム、アリールアルミニウム、アルコキシアルミニウム等のアルミニウム化合物、アルキルゲルマン、アリールゲルマン、アルコキシゲルマン、アミノゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、アルキルチタン、アリールチタン、アルコキシチタン、ビニルチタン、アミノチタン等のチタン化合物、ホウ素アルコキサイド、アルキルホウ素、アリールホウ素、アミノホウ素等のホウ素化合物などである。

【0028】

本発明方法で処理したゼオライト膜は、処理剤を選べば、水の接触角が70度以上、かつエチレングリコールの接触角が65度以上であるゼオライト膜を得ることができる。例えば、炭素数が4以上16以下である長いアルキル基を有し、かつ活性基を3つ持ったシラン化合物を用いた場合、本発明のようなゼオライト膜ができる。活性基の数が少なくなり、アルキル基の数が増えるほど疎水性は増加するので疎水性付与には好ましい。しかし、結晶間隙でのシラン化合物のネットワーク化が乏しくなり、結晶間隙を埋める能力は低減する。

【0029】

本発明の水の接触角が70度以上、かつエチレングリコールの接触角が65度以上であるゼオライト膜は、表面が疎水性であり、脱気膜や分離膜として非常に有用である。脱気膜とは、容器中で内容物が分解し発生したガスを抜いたり、液中にとけ込んだ気体成分を抜いたりする膜である。ゼオライトは疎水性ゼオライ

トと親水性ゼオライトが存在するが疎水性ゼオライトの方がこの用途には好ましい。結晶性アルミノシリケート系ゼオライトの場合、シリカ／アルミナモル比が高い程、疎水性細孔を有し好ましい。特に親水性蒸気や、親水性液体の存在下での脱気に本発明ゼオライトは適している。疎水性ゼオライトの代表例は、シリカ成分だけでできたシリカライトである。脱気膜としての使用例としては、水中の溶存酸素の脱気や、アルミ電解コンデンサーの水素透過膜である。アルミ電解コンデンサーは、使用中に水素が発生するが、水素が蓄積すると内圧上昇によりやがて爆発に至る。本発明ゼオライト膜が電解液成分の透過を抑え水素のみを透過する脱気膜となりうることを見だし、本発明ゼオライト膜を装着していることを特徴とする電解コンデンサーの発明に至った。

【0030】

本発明ゼオライト膜を装着していることを特徴とする電解コンデンサーは、水の接触角が70度以上、かつエチレングリコールの接触角が65度以上であるゼオライト膜を有している電解コンデンサーであるが、ゼオライト膜は電解コンデンサーのケース又は封口栓へ装着して用いるのが好ましく、特に好ましくは封口栓に装着する。装着の方法としては、密閉性のエポキシ系接着剤で接着する方法、Ｏリングやバネを使用して装着する方法が挙げられるが、これに限定される物ではない。

【0031】

次に本発明の電解コンデンサを図面に示す。

【0032】

以下図1、図2で実施できる一例を示す。図1は、一般的電解コンデンサの断面である。陽極箔と陰極箔間にクラフト紙を介在させて巻回したコンデンサ素子2に電解液を含浸し、封口栓1の貫通孔から陽極端子3及び陰極端子4を突出させてアルミニウム製容器5に収納したものである。図2に、封口栓1を上から見た様子を示したが、本発明透過膜は例えば、図2の6の位置に接着剤やＯリングを利用して据え付ける。本発明ゼオライト膜は、水素を透過するが、水やエチレングリコールは透過しにくいので、水蒸気や電解液の主成分である水やエチレングリコールは透過しにくく電解液の組成を変えずに、また電気分解により生ずる

水素を外部に逃すことがないので、破裂がさけられ、かつ性能を長期間安定できる。本発明に使用されるゼオライト膜の形態は、平板状のものが好ましく用いられる。形は、特に制限なく、大きさは封口栓の大きさより小さければよいが好ましくは、封口栓の半径より、小さいことが好ましい。厚さは特に制限なく、セッティングの時に壊れない程度の機械的強度が保てれば良い。

【 0 0 3 3 】

本発明の電解コンデンサは、上記水素透過ゼオライト膜を除いて従来公知の電解コンデンサと同様に構成されている。

【 0 0 3 4 】

上述のように構成された本発明の電解コンデンサにおいては、使用中に容器 5 内に発生した水素ガスはゼオライト膜 1 を透過して電解コンデンサ外に排出され、そのため、水素ガスが容器内部に溜まって破損、破壊することがなく、また、電解液は液あるいは蒸気として揮散するのを防止できるため、長寿命のコンデンサを得ることができる。

【 0 0 3 5 】

次に、本発明でゼオライト膜を利用する分離方法について説明する。膜を利用して分離するとは、2 成分以上の成分を含む気体又は液体混合物の組成比を膜の透過前後で変えることである。本発明ゼオライト膜も透過前後で組成比を変えることができるので、これを用いて物質を分離することができる。請求項 6 に記載の発明は、本発明ゼオライト膜を分離膜として用いる分離方法である。分離のためには、ゼオライト膜を物質が透過する必要がある。透過の駆動力は、一般的には圧力差、濃度差である。分離の方法は、公知のいかなる方法も利用できるが、液体の場合は、パーバレーション法、逆浸透法等の方法が採用できる。気体の場合は、ガス供給側とガス透過側の圧力差を付けることによって分離することができる。また、液体成分の場合も気体成分の場合も膜の透過側にスウィープガスを流して濃度勾配を利用して分離する方法もある。通常、分離する場合、表面積を大きくするためにモジュール化する。モジュール化は、通常セラミックス膜に用いられているような公知のモジュール化の方法が適用できる。

【0036】

【実施例】

参考例1（ゼオライト膜の合成）

20gのテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド(TPAOH)の20～25%水溶液（東京化成20～25%水溶液）に0.28gのNaOH（片山試薬一級）を添加して攪拌した。それに5gのヒュームドシリカ(Aldrich)を添加して80℃に加熱し透明な水溶液を得た。これをテフロンラインのオートクレーブに入れ、125℃で8時間加熱したところ、シリカライトの微粒子（80nm）が得られた。これを水で希釈して1%のコロイドにした。

【0037】

このシリカライトコロイド0.1gを直径10mm、厚み3mmの円柱形の α アルミナ多孔質支持体（日本碍子製：片面のみアルミナ微粒子を厚さ約50 μ m分コーティングしたもの、平均細孔径は0.1 μ m）のアルミナ微粒子で処理された面上に、なるべく均一に滴下してコーティングした後、乾燥して550℃で1時間焼成した。

【0038】

この支持体のシリカライト微粒子がコーティングされた面を、LUDOX HS40と21.9% TPAOH水溶液1：1の混合ゾルに2分間浸す。室温で1時間乾燥した後、50mlオートクレーブに0.5gの水を入れ、水蒸気加圧下で150℃で5日間加熱した。該膜状試料を550℃で2時間焼成した。なお、昇温時の昇温速度は0.6℃/min、降温速度は1.2℃/minとした。シリカライトの薄膜が支持体上に形成していることを、X線回折と電子顕微鏡で確認した。

【0039】

得られたシリカライト膜を図3の透過セルに組み込み、水素ポンペから水素を供給し、ポンペ圧を0.2MPaとし、水素透過率を測定した。その結果を表1に示した。

【0040】

【表 1】

シリカライト膜の水素透過率一覧

	水素透過率($\times 10^{-7}$ mol/m ² s Pa)
膜1	1.40
膜2	2.53
膜3	1.84
膜4	3.45
膜5	2.55
膜6	3.02
膜7	3.19

【0041】

実施例 1 (イソブチルトリエトキシシランによる処理)

参考例 1 で得られたシリカライト膜のうち膜 1 を図 3 のセルに入れ図 4 の装置に仕込んだ。試験管の中にイソブチルトリエトキシシランを 30 ml 入れ、オーブンの温度を 150℃とした。水素ボンベから水素を供給し、ボンベ圧を 0.2MPa とした。反対側は石鹼膜流量計につながれており圧力は大気圧 (約 0.1MPa) である。石鹼膜流量計で透過したガス流量を測定し、水素透過率を求めた。当初水素透過率は 1.40×10^{-7} mol \cdot m⁻²s⁻¹Pa⁻¹ であった。1 時間後水素透過率が 0.111×10^{-7} mol \cdot m⁻²s⁻¹Pa⁻¹ となったところで冷却し、膜を取り出したのち常温の水に 3 分間曝した。

【0042】

実施例 2 (n-ヘキシルシランによる処理)

参考例 1 で得られたシリカライト膜のうち膜 2 を図 3 のセルに入れ図 4 の装置に仕込んだ。試験管の中に n-ヘキシルシランを 30 ml 入れ、オーブンの温度を 60℃とする。水素ボンベから水素を供給し、ボンベ圧を 0.2MPa とした。反対側は石鹼膜流量計につながれており圧力は大気圧 (約 0.1MPa) である。石鹼膜流量計で透過したガス流量を測定し、水素透過率を求めた。当初水素透過率は $2.53 \times$

$10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であったが3時間後水素透過率が $0.143 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となったところで冷却し、膜を取り出したのち大気中に12時間放置した。

【0043】

実施例3 ($\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3$ による処理)

参考例1で得られたシリカライト膜のうち膜3を図3のセルに入れ図5の装置に仕込んだ。膜の面に $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3$ を約0.22ml滴下すると膜表面が処理剤に浸された。反対の面から真空ポンプで吸引した。処理剤は液体のまま膜表面に残った。そのまま室温で1時間引いたのち、膜表面に残っている処理剤をピペットで吸い出したのち膜を取り出した。取り出した膜表面を純水で3分間洗浄した。さらに100℃で1時間加熱した。

【0044】

実施例4 ($\text{Si}(\text{OMe})_4$ による処理)

参考例1で得られたシリカライト膜のうち膜4を図3のセルに入れ図6の装置に仕込んだ。試験管の中に純水を約30ml入れ、オープン1の温度を30℃に保った。さらにオープン2の温度を100℃とした。窒素ポンベのボンベ圧を0.2MPaで供給した。1時間後、窒素を止め、水を入れた試験管を手早く取り外した。さらにテトラメトキシシランが約30ml入った試験管を取り付け、オープン1の温度を30℃に保った。オープン2の温度を100℃とし、窒素ポンベのボンベ圧を0.2MPaで供給した。当初水素透過率は $3.45 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。1時間後水素透過率が $0.651 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となったので冷却し、膜を取り出し、550℃で2時間焼成した。

【0045】

実施例5 (水素透過率の測定)

実施例1～4で作成した膜を図3の透過セルに組み込み、図7の装置に組み込んだ。水素ボンベから水素を供給し、ボンベ圧を0.2MPaとし、透過側は石鹼膜流量計につなぎ水素透過率を測定した。その結果を表2に示した。

【0046】

【表 2】

透過膜の水素透過率一覧

	水素透過率($\times 10^{-7}$ mol/m ² s Pa)
実施例 1	0.534
実施例 2	0.395
実施例 3	0.834
実施例 4	0.980

【0 0 4 7】

実施例 6 (エチレングリコールの接触角の測定)

参考例 1 の膜 5 と実施例 1 ～ 3 で処理した膜を重力方向に対して垂直に置かれた板の上に処理面を上向きにして乗せた。処理面にエチレングリコールを一滴滴下し、液滴を膜上に乗せた。透過膜の表面と液滴との滴下後 3 0 秒後の接触角を光学鏡式 C A - D 型 (協和界面科学社製) を用いて測定したところ、表 3 のようになった。

【0 0 4 8】

実施例 7 (水の接触角の測定)

参考例 1 の膜 5 と実施例 1 ～ 3 で処理した膜を重力方向に対して垂直に置かれた板の上に処理面を上向きにして乗せた。処理面に水を一滴滴下し、液滴を膜上に乗せた。透過膜の表面と液滴との滴下後 3 0 秒後の接触角を光学鏡式 C A - D 型 (協和界面科学社製) を用いて測定したところ、表 3 のようになった。

【0 0 4 9】

【表3】

透過膜の接触角一覧

	水の接触角(°)	エチレングリコールの 接触角(°)
実施例1	75	67
実施例2	90	74
実施例3	116	126
膜5	68	38

【0050】

比較例1 (エチレングリコール雰囲気下での水素透過率)

参考例1の膜6を図3のセルに入れ図4の装置に仕込む。試験管の中にエチレングリコールを30ml入れ、オーブンの温度を105℃とする。水素ポンベの圧力を0.2MPaとし、透過側は石鹼膜流量計につなぎ水素透過率を測定した。測定開始後23時間 $0.330 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となった。透過率の減少率は89%であった(表4)

【0051】

【表4】

透過膜の水素透過率一覧

	23時間後の水素 透過率($\times 10^{-7}$ $\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s Pa}$)	水素透過率の減少率 (%)
比較例1	0.330	89
実施例2	0.325	35
実施例3	0.638	22
実施例4	0.257	40

【0052】

実施例8

実施例 2、3、4 で得られた処理済みのゼオライト膜を図 3 のセルに入れ図 4 の装置に仕込んだ。試験管にエチレングリコールを 3 0 ml 入れ、装置全体を 1 0 5℃に加熱した。水素ポンベから水素を供給し、ポンベ圧を 0.2MPa とし、透過側は石鹼膜流量計につなぎ水素透過率を測定した。測定開始後 2 3 時間経過後の水素透過率、及びエチレングリコール蒸気存在化での、水素透過率の減少率は表 4 の通りであった。水素透過率の減少率が減少したことから、処理を行うことによりゼオライト膜の結晶間隙が埋められたということが考えられた。

【 0 0 5 3 】

比較例 2

参考例 1 の膜 7 を図 3 のセルに入れ図 8 の装置に組み込み試験管部分にエチレングリコールを入れた。この装置を 8 5℃のオープンに入れた。3 0 時間後、重量は 9.39×10^{-3} g 減少した。この重量減少は膜を透過して外部に蒸発したエチレングリコールによるものである。実験終了時に膜の表面を観察するとエチレングリコールによる結露が見られた。この膜を大型アルミ電解コンデンサーに適応するために、この膜を図 2 のように封口栓に固定した。図 1 1 に示すように透過膜はゼオライトの付いていない面にバネを当て、これを封口栓の上部と下部に挟み固定した。この封口栓を用い、大型ネジ端子型電解コンデンサーを作成した。この電解コンデンサを 8 5℃のオープンに入れ、電極に 4 7 0 V の定格電圧をかけた。1 0 0 0 時間使用後、シリコーンゴムの状態を目視で確認したところシリコーンゴムがややふくれた。さらに、コンデンサーから膜を取り出したところ、電解液が表面に付着していた。さらに水素透過率を測定したところ全く水素を透過しなかった。エチレングリコールの膜表面への付着により水素透過速度が無くなった物と考えられる。

【 0 0 5 4 】

実施例 9

実施例 3 で得られた処理済みのゼオライト膜を図 3 のセルに入れ図 8 の装置に組み込み試験管部分にエチレングリコールを入れた。この装置を 8 5℃のオープンに入れた。3 0 時間後、重量は 1.33×10^{-3} g 減少した。比較例 2 と比べてエチレングリコールの減量は明らかに少なかった。実験終了後に膜の表面を観察す

るとエチレングリコールの液滴は見え、結露は観察されなかった。これはゼオライト膜の透過が液滴でふさがれる事がないために透過が維持されたためと考えられる。このことから処理剤によりゼオライト膜の欠陥が埋められているだけではなく、ゼオライト膜の表面の性質を疎エチレングリコール性にできたことが示された。この膜を大型アルミ電解コンデンサーに適応するために、図2のように封口栓に固定した。図11に示すように透過膜はゼオライトの付いていない面にバネを当て、これを封口栓の上部と下部に挟み固定した。この封口栓を用い、大型ネジ端子型電解コンデンサーを作成した。この電解コンデンサーを85℃のオープンに入れ、電極に470Vの定格電圧をかけた。1000時間経過後、シリコンゴムの状態を目視で確認したところシリコンゴムは全く膨れなかった。さらに、コンデンサーから膜を取り出したところ、表面への電解液の付着が見られなかった。使用後の膜の水素透過率を測定したところ $0.52 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。実際のコンデンサーに使用した後も水素を透過していることが示された。

【0055】

実施例10

実施例3で得られたシリカライト膜のうち膜4を図9のセルに入れ図10の装置に仕込んだ。試験管の中に純水を約30ml入れ、オープン1の温度を40℃に保った。そのときの水蒸気圧は6.5kPaであった。次にオープン3の温度を120℃とし水素ボンベから水素を供給し、ボンベ圧を0.2MPaとした。ベントを開き、ベント側に流れるガス流量と、膜側に流れるガス流量の割合が約20/1となるように調製した。膜を透過したガスの水素/水蒸気の割合をガスクロマトグラフィーで測定した。測定結果より水素/水蒸気の透過選択性 α を式1でもとめたところ選択性 α は4.5となった。

【0056】

$$\alpha = (S'(\text{水素}) / S'(\text{水})) / (S(\text{水素}) / S(\text{水})) \dots\dots\dots (式1)$$

$S(\text{水素})$, $S(\text{水})$: 膜透過前混合ガスにおける、水素または水のGC分析面積

$S'(\text{水素})$, $S'(\text{水})$: 膜透過後混合ガスにおける、水素または水のGC分析面積

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

本発明のゼオライト膜の処理法は、処理剤として水を用いることにより簡便に結晶間の間隙や穴を埋めることができ、かつゼオライト膜の表面の性質を自由に変化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 アルミ電解コンデンサーの断面を示す図である。

【図 2】 封口栓の模式図である。

【図 3】 ゼオライト膜を固定するセルの図である。

【図 4】 ゼオライト膜処理および透過実験に用いる装置の図である。

【図 5】 ゼオライト膜の処理に用いる装置の図である。

【図 6】 ゼオライト膜のテトラメトキシシラン処理に用いる装置の図である。

【図 7】 水素透過実験に用いる装置図である。

【図 8】 エチレングリコールの透過実験に用いる装置の図である。

【図 9】 ゼオライト膜を固定するセルの図である。

【図 1 0】 ガス透過選択性測定装置の図である。

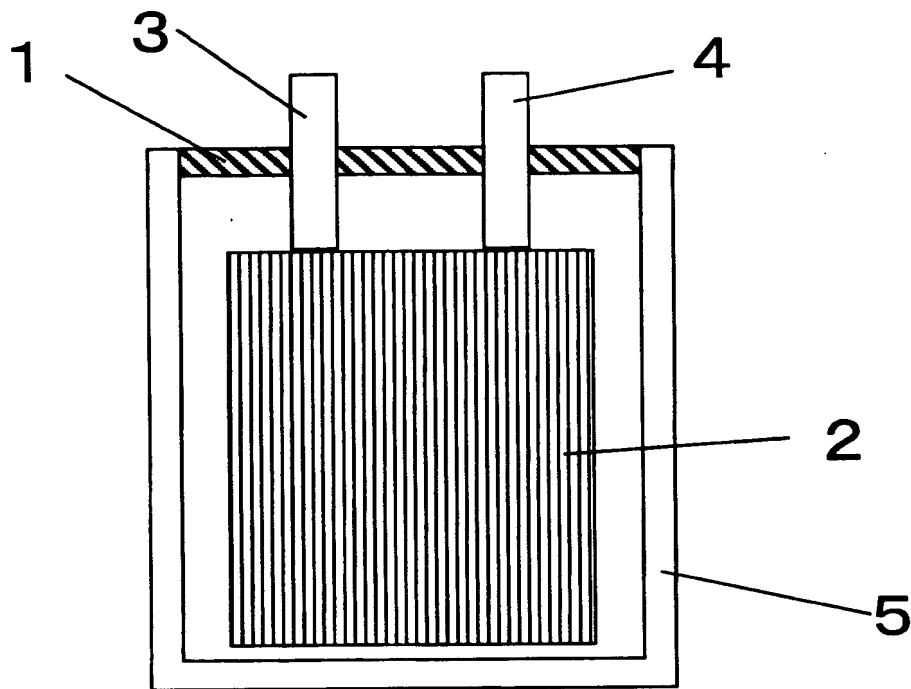
【図 1 1】 封口栓の断面図である。

【符号の説明】

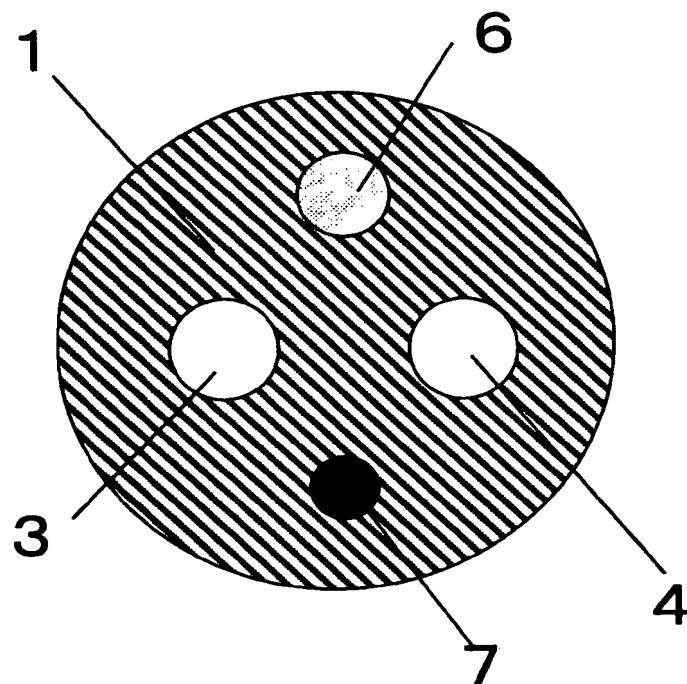
- 1 封口栓
- 2 アルミニウム薄膜
- 3 陽極
- 4 陰極
- 5 外側容器
- 6 透過膜
- 7 シリコーンゴム

【書類名】 図面

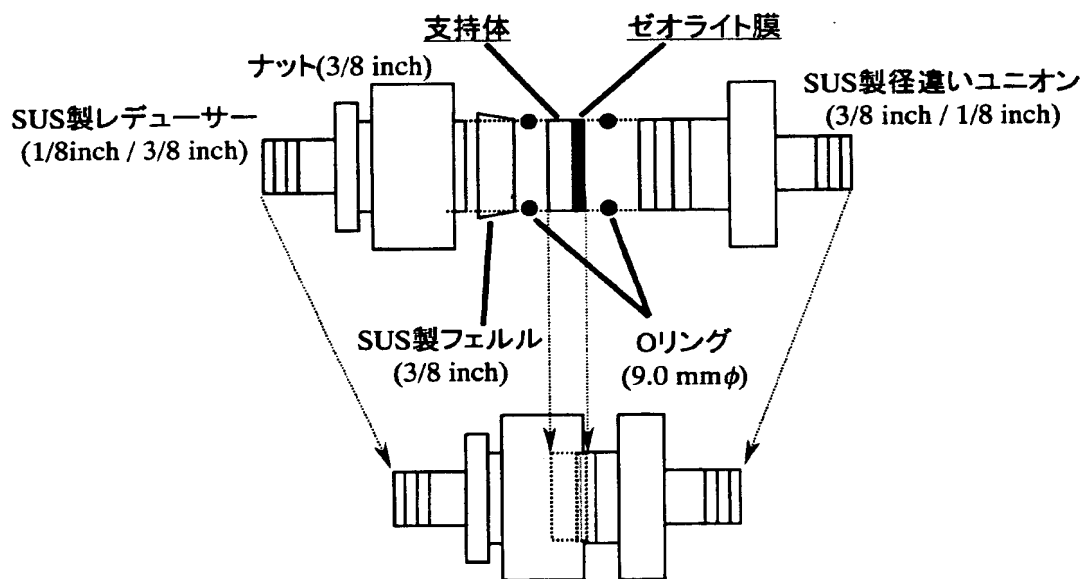
【図 1】



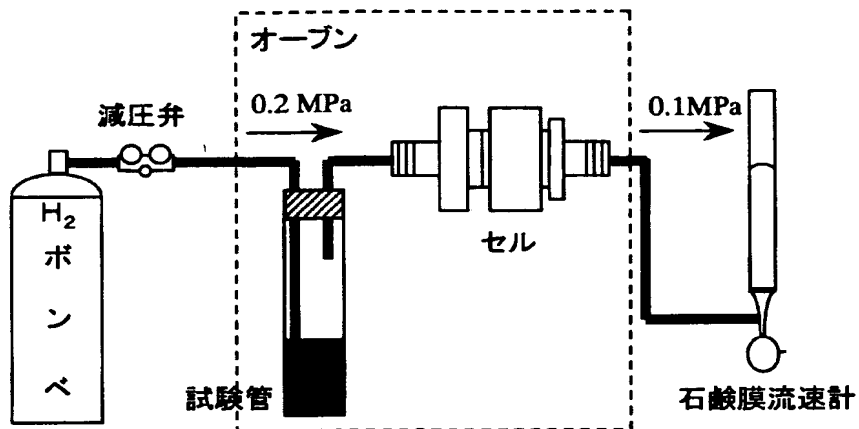
【図 2】



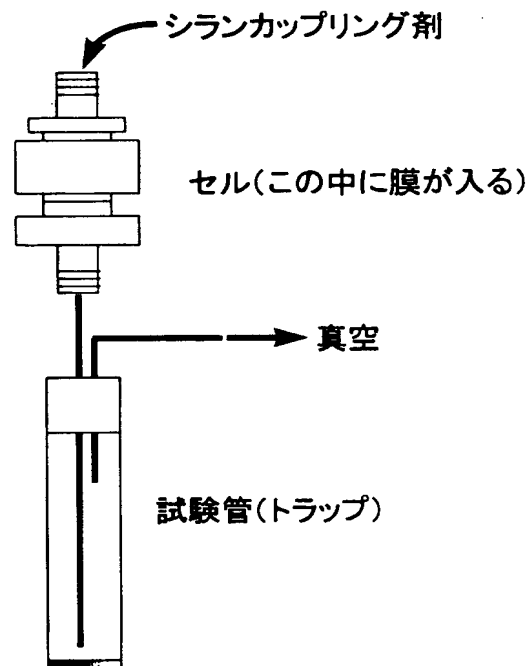
【図 3】



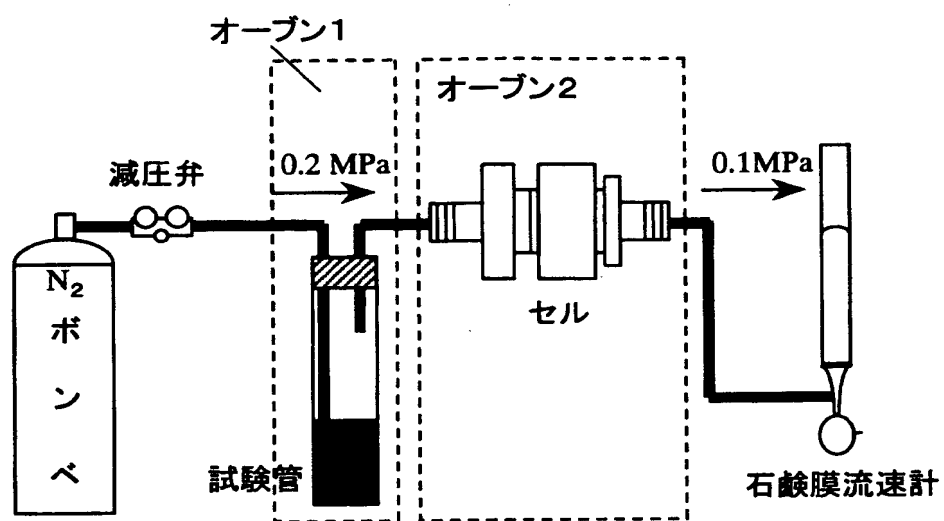
【図 4】



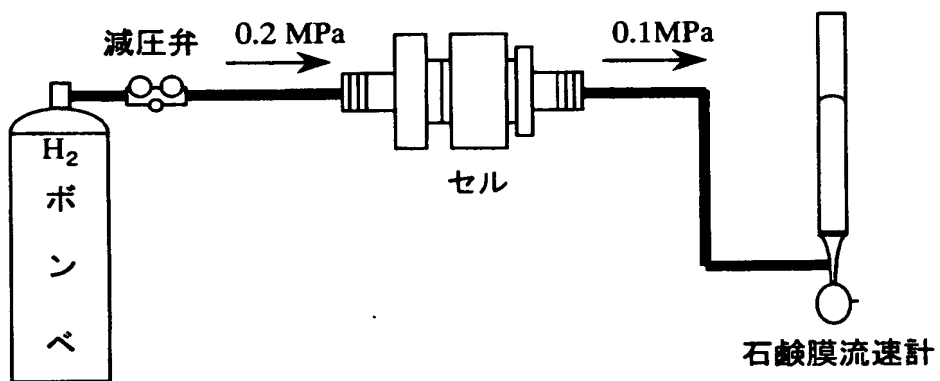
【図 5】



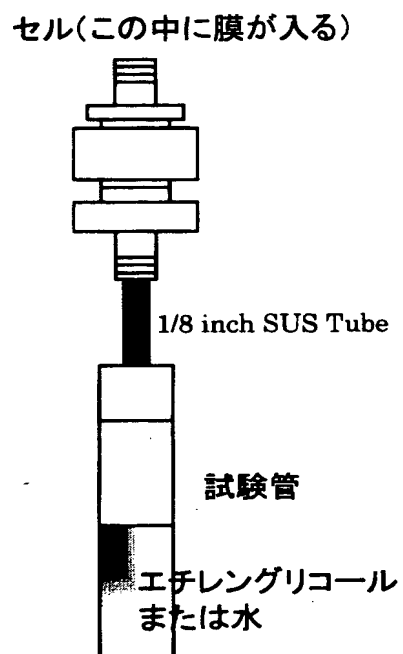
【図 6】



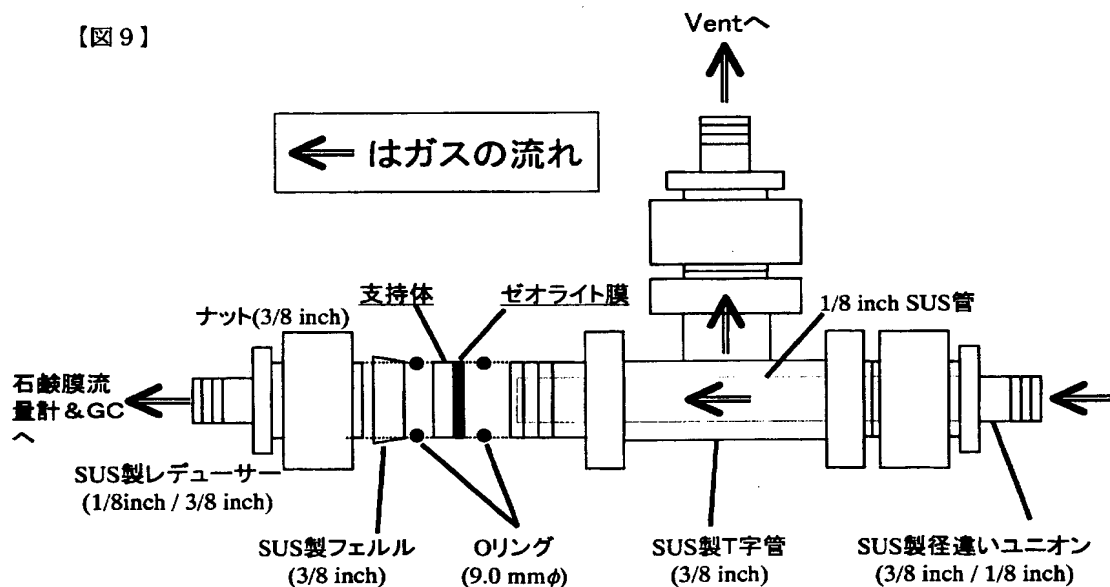
【図 7】



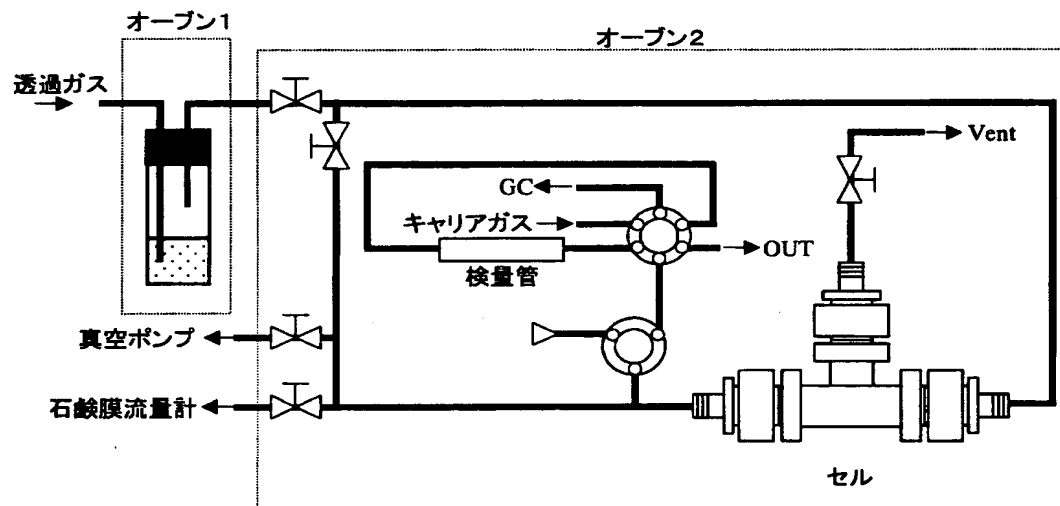
【図 8】



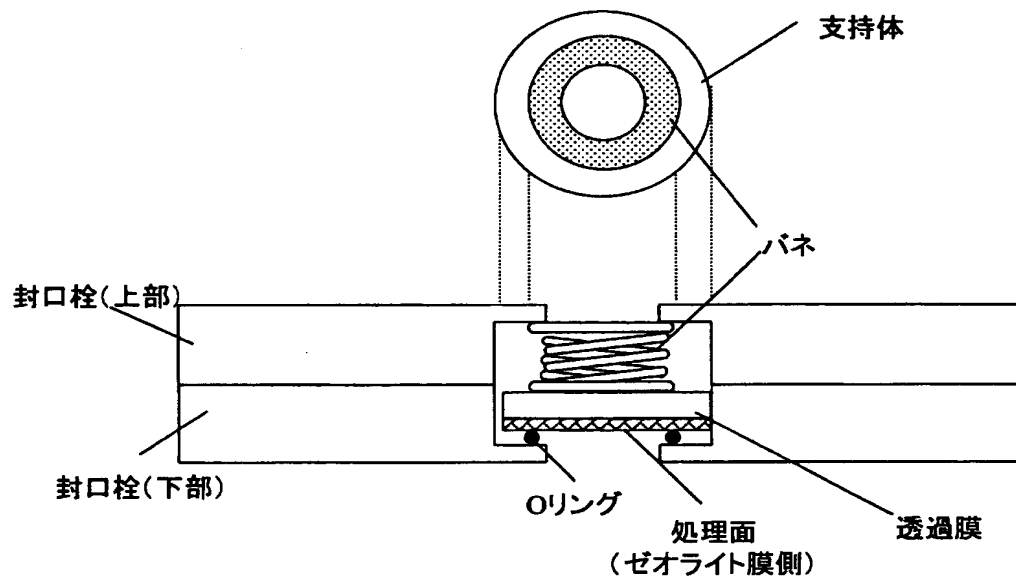
【図 9】



【図10】



【図11】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】水またはエチレングリコールよりも水素を選択的に透過する透過膜、このような透過膜を含むコンデンサ、および膜の処理方法を提供する。

【解決手段】ゼオライト膜を処理した透過膜を用いる。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社